

09/763794

PCT/JP 99/04396

13.08.99

JP 99/4396

日本国特許庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 01 OCT 1999

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出願年月日

Date of Application:

1999年 3月11日

出願番号

Application Number:

平成11年特許願第064665号

出願人

Applicant (s):

有限会社環境デバイス研究所

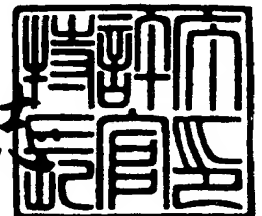
BEST AVAILABLE COPY

PRIORITY  
DOCUMENTSUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1999年 9月 2日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

山佐 建志



出証番号 出証特平11-3061812

【書類名】 特許願

【整理番号】 99536H

【提出日】 平成11年 3月11日

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県横浜市青葉区梅が丘 1 2 - 3 7

    【氏名】 杉原 慎一

【特許出願人】

    【識別番号】 597023905

    【氏名又は名称】 有限会社環境デバイス研究所

【代理人】

    【識別番号】 100092635

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 塩澤 寿夫

【選任した代理人】

    【識別番号】 100096219

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 今村 正純

【選任した代理人】

    【識別番号】 100095843

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 釜田 淳爾

【先の出願に基づく優先権主張】

    【出願番号】 平成10年特許願第235112号

    【出願日】 平成10年 8月21日

【先の出願に基づく優先権主張】

    【出願番号】 平成10年特許願第250250号

    【出願日】 平成10年 9月 4日

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 平成10年特許願第287747号

【出願日】 平成10年10月 9日

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 平成10年特許願第339772号

【出願日】 平成10年11月30日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 007663

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9704363

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 可視光型光触媒及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 安定した酸素欠陥を有する酸化物半導体であることを特徴とする可視光照射下で活性を有する触媒。

【請求項2】 酸化物半導体が二酸化チタンである請求項1に記載の触媒。

【請求項3】 二酸化チタンがアナターゼ型またはルチル型である請求項2に記載の触媒。

【請求項4】 X線光電子分光法により得られるチタンの2p電子に帰属されるピークの面積に対する、チタンと結合している酸素の1s電子に帰属されるピークの面積の比( $O 1s / Ti 2p$ )が1.99以下である請求項2または3に記載の触媒。

【請求項5】 面積比( $O 1s / Ti 2p$ )が1.5～1.95の範囲である請求項4に記載の触媒。

【請求項6】 面積比( $O 1s / Ti 2p$ )が1週間以上実質的に一定している請求項2～5のいずれか1項に記載の触媒。

【請求項7】 酸化物半導体が酸化ハフニウム、酸化ジルコニウム、チタン酸ストロンチウム、酸化チタン-酸化ジルコニウム複合酸化物または酸化珪素-酸化チタン複合酸化物である請求項1に記載の触媒。

【請求項8】 酸化物半導体を水素プラズマ処理する方法であって、処理系内への大気の侵入が実質的にない状態で上記処理を行うことを特徴とする可視光照射下で活性を有する触媒の製造方法。

【請求項9】 酸化物半導体を希ガス類元素プラズマ処理する方法であって、処理系内への大気の侵入が実質的にない状態で上記処理を行うことを特徴とする可視光照射下で活性を有する触媒の製造方法。

【請求項10】 処理系内への大気の侵入が実質的にない状態が、密閉された系の真空度が1トール変化するのに少なくとも10分を要する状態である請求項8または9に記載の製造方法。

【請求項11】 酸化物半導体の表面の少なくとも一部に、希ガス類元素イオン

をイオン注入することを特徴とする可視光照射下で活性を有する触媒の製造方法。

【請求項 12】 酸化物半導体が二酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化ハフニウム、チタン酸ストロンチウム、酸化チタン-酸化ジルコニウム複合酸化物または酸化珪素-酸化チタン複合酸化物である請求項 8～11 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 13】 酸化物半導体がアナターゼ型二酸化チタンである請求項 8～11 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 14】 請求項 8～13 のいずれか 1 項に記載の方法で製造された可視光照射下で活性を有する触媒。

【請求項 15】 酸化物半導体が二酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化ハフニウム、チタン酸ストロンチウム、酸化チタン-酸化ジルコニウム複合酸化物または酸化珪素-酸化チタン複合酸化物である請求項 14 に記載の触媒。

【請求項 16】 可視光照射下での活性が、酸化活性または還元活性である請求項 1～7 及び 14～15 のいずれか 1 項に記載の触媒。

【請求項 17】 可視光照射下での活性が、無機物又は有機物の分解活性であるか、殺菌活性である請求項 1～7 及び 14～16 のいずれか 1 項に記載の触媒。

【請求項 18】 粒子状、薄膜状または板状である請求項 1～7 及び 14～16 のいずれか 1 項に記載の触媒。

【請求項 19】 請求項 1～7 及び 14～18 のいずれか 1 項に記載の触媒を基材表面に設けたことを特徴とする物品。

【請求項 20】 基材が建築物の外壁面、屋根外面屋上面、窓ガラス外面若しくは窓ガラス内面、部屋の壁面、床面若しくは天井面、ブラインド、カーテン、道路の防護壁、トンネルの内壁、照明灯の外面若しくは反射面、車両の内装面、ミラー面、窓ガラス外面若しくは窓ガラス内面である請求項 19 に記載の物品。

【請求項 21】 請求項 1～7 及び 14～18 のいずれか 1 項に記載の触媒または請求項 19 または 20 に記載の物品に、可視光を含む光照射下で、被分解物を含有する媒体を接触させて、前記被分解物を分解させる、物質の光分解方法。

【請求項 22】 被分解物が、無機化合物、有機化合物及び微生物菌体からなる

群から選ばれる少なくとも1種の物質である請求項21に記載の方法。

【請求項23】 媒体が水又は空気である請求項21または22に記載の方法。

【請求項24】 可視光を含む光が太陽光線または人工光線である請求項21～23のいずれか1項に記載の方法。

【請求項25】 人工光線が蛍光灯、白熱灯及び／又はハロゲンランプからの光線である請求項21～24のいずれか1項に記載の方法。

【請求項26】 請求項1～7及び14～18のいずれか1項に記載の触媒を基材表面に設けた光触媒ユニットと、前記光触媒に可視光を含む光を照射するための光源とからなる、光分解装置。

【請求項27】 可視光を含む光を照射するための光源が、蛍光灯、白熱灯及び／又はハロゲンランプである請求項26に記載の装置。

【請求項28】 請求項1～7及び14～18のいずれか1項に記載の触媒からなる材料を用いる太陽電池用電極。

【請求項29】 請求項1～7及び14～18のいずれか1項に記載の触媒からなる材料を用いる水の光分解用電極。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】

本発明は、可視光活性を有する光触媒、この光触媒の製造方法、この触媒を用いた可視光線を含む光を用いる光分解方法及びこの光触媒を用いた装置に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

光触媒を用いて脱臭や殺菌を行うことは種々検討され、実用化されているものもある。例えば、WO94/11092号には室内照明下における光触媒による空気処理方法が開示されている。また特開平7-102678号には、光触媒を用いた院内感染の防止方法が開示されている。いずれの場合も、二酸化チタン等の酸化物半導体を光触媒として用いるものであり、励起光として400nm以下の紫外線が必要である。

## 【0003】

ところが、励起光源となる太陽光や人工光には、紫外線以外に可視光線も含まれている。しかし、上記二酸化チタン等の酸化物半導体からなる光触媒では、可視光線は利用されておらず、エネルギー変換効率という観点からは、非常に非効率的であった。

二酸化チタンにクロム等の金属イオンをイオン注入法により注入することにより可視光領域でも光触媒活性が得られることは知られているが、方法が大がかりであり、実用化にはほど遠い。

## 【0004】

ところで、二酸化チタンにプラズマCVD法によりTiCコーティングをすることで、紫外線による触媒活性を向上させることができることが報告されている(特開平9-87857号公報)。しかし、TiCコーティングによって可視光線による光触媒活性が得られるとは記載されていない。

## 【0005】

そこで本発明の第1の目的は、可視光線も利用可能な新たな光触媒を提供することにある。

さらに本発明の第2の目的は、上記新たな光触媒の製造方法を提供することにある。

さらに本発明の第3の目的は、上記新たな光触媒を利用して有機物や細菌を含む種々の物質を光分解して除去する方法を提供することにある。

さらに本発明の第4の目的は、上記新たな光触媒を用いた装置を提供することにある。

## 【0006】

## 【課題を解決するための手段】

本発明は、安定した酸素欠陥を有する酸化物半導体であることを特徴とする可視光照射下で活性を有する触媒に関する。

酸化物半導体としては、二酸化チタンを初めとして、酸化ハフニウム、酸化ジルコニウム、チタン酸ストロンチウム、酸化チタン-酸化ジルコニウム複合酸化物及び酸化珪素-酸化チタン複合酸化物等を挙げることができる。

上記触媒としては、例えば、アナターゼ型二酸化チタンであって安定した酸素欠陥を有することを特徴とする可視光照射下で活性を有する触媒を挙げることができる。

【0007】

さらに本発明は、酸化物半導体を水素プラズマ処理または希ガス類元素プラズマ処理する方法であって、処理系内への大気の侵入が実質的にない状態で上記処理を行うことを特徴とする可視光型光触媒の製造方法に関する。加えて、本発明は、酸化物半導体の表面の少なくとも一部に、希ガス類元素イオンをイオン注入することを特徴とする可視光型光触媒の製造方法に関する。特に、上記酸化物半導体はアナターゼ型二酸化チタンであることができる。さらに本発明は、上記本発明の製造方法で製造された可視光照射下で活性を有する触媒に関し、処理される酸化物半導体としては、二酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化ハフニウム、チタン酸ストロンチウム、酸化チタン-酸化ジルコニウム複合酸化物または酸化珪素-酸化チタン複合酸化物を挙げることができる。

【0008】

また、本発明は、上記本発明の触媒を基材表面に設けたことを特徴とする物品に関する。

さらに本発明は、上記本発明の触媒または上記本発明の物品に、可視光を含む光照射下で、被分解物を含有する媒体を接触させて、前記被分解物を分解させる、物質の光分解方法に関する。

【0009】

さらに本発明は、上記本発明の触媒を基材表面に設けた光触媒ユニットと、前記光触媒に可視光を含む光を照射するための光源とからなる光分解装置に関する。

加えて、本発明は、太陽電池用電極及び水の光分解用電極に関する。

【0010】

【発明の実施の形態】

以下本発明についてさらに説明する。

本発明の触媒は、安定した酸素欠陥を有する酸化物半導体であることを特徴と



する。さらに本発明の触媒は、可視光照射下で活性を有する触媒である。上記酸化物半導体としては、例えば、二酸化チタン、酸化ハフニウム、酸化ジルコニウム、チタン酸ストロンチウム、酸化チタン-酸化ジルコニウム複合酸化物または酸化珪素-酸化チタン複合酸化物等を挙げることができるが、これらに限定されない。酸化物半導体は、ルチル型二酸化チタンまたはアナターゼ型二酸化チタンであることができ、特に、酸化物半導体は、アナターゼ型二酸化チタンであることが、実用性が高いという観点から好ましい。

以下、代表的な酸化物半導体であるアナターゼ型二酸化チタンの場合について説明する。本発明の 1 つの態様である触媒は、可視光照射下で活性を有する触媒アナターゼ型二酸化チタンであって安定した酸素欠陥を有することを特徴とする。

#### 【0011】

本発明の触媒であるアナターゼ型二酸化チタンの酸素欠陥の程度は、X線光電子分光法により得られるチタンの 2 p 電子に帰属されるピークの面積に対する、チタンと結合している酸素の 1 s 電子に帰属されるピークの面積の比 ( $O 1 s / Ti 2 p$ ) により特定でき、例えば 1.99 以下である。より好ましい面積比 ( $O 1 s / Ti 2 p$ ) は、1.5~1.95 の範囲である。また、酸化物半導体の酸素欠陥の安定性は、本発明の触媒が、例えば、酸素欠陥を有するアナターゼ型二酸化チタンである場合、大気中に放置しても、例えば、上記面積比 ( $O 1 s / Ti 2 p$ ) が 1 週間以上実質的に一定していることを意味する。二酸化チタンを水素ガスにより還元すると、酸素欠陥が生じることは知られているが、水素ガス還元により得られる酸素欠損は極めて不安定で、空気中では、短時間に消失する。一方、本発明の触媒が有する酸素欠陥は極めて安定であり、実験結果によれば、大気中に放置しても少なくとも半年は安定である。また、本発明の触媒を光触媒反応に使用しても、上記酸素欠陥が短期間に消失することはなく、触媒として安定的に使用することができる。

本発明の安定した酸素欠陥を有する二酸化チタンからなる触媒は、二酸化チタンの酸素が熱非平衡のエネルギー（プラズマ）により脱離し、陽イオン（チタンイオン）の周囲に電子が存在する状態にあると考えられる。この電子は、紫外線

及び可視光線により励起され、ポテンシャルの高い電子（励起電子）となり、この電子が、被接触物（例えば、酸素）を励起状態にし、反応性の高い酸素が生成し、これが他の被接触物（例えば、アセトアルデヒド等の有機物）に化学変化（酸化又は還元）を生じさせると考えられる。

#### 【0012】

二酸化チタンのバンドギャップは、アナターゼ型が3.2 eV、ルチル型が3.0 eVであり、いずれも紫外線によってのみ活性化されるが、本発明の触媒は、二酸化チタンの持つ紫外線下における光活性に加えて可視光のみによっても光活性化される。本発明の触媒の可視光による光活性化の程度は、酸素欠陥量等により変化するが、アナターゼ型二酸化チタンの場合、例えば、400 nm以上の光をカットしたブラックライト光照射下における活性を100とした場合、420 nm以下の光をカットしたハロゲンランプ光照射下における活性は、少なくとも5はあり、通常20以上である。さらに、本発明の触媒の可視光照射下での活性は、アナターゼ型二酸化チタンが本来有する酸化活性または還元活性である。

#### 【0013】

酸化物半導体が二酸化チタン以外の酸化物半導体である場合も同様であり、紫外線下における光活性に加えて可視光のみによっても光活性化され、可視光による光活性化の程度は、酸素欠陥量等により変化する。本発明の触媒の可視光照射下での活性は、酸化物半導体が本来有する酸化活性または還元活性である。

さらに本発明の触媒の可視光照射下での活性は、無機物又は有機物の分解活性であるか、殺菌活性である。

#### 【0014】

さらに、本発明の触媒の形状には、制限はなく、例えば、粒子状、薄膜状または板状であることができる。但し、これらに限定されない。また、粒子状酸化物半導体（触媒）は、活性を高める目的で、微細化したものであっても、また、ハンドリングを容易にする目的で造粒したものであってもよい。また、薄膜状または板状の酸化物半導体（触媒）の表面は、活性を高める目的で粗面化したものであってもよい。また、上記二酸化チタンは、本発明の可視光活性を妨げない程度の他の成分を添加したものであってもよい。

## 【0015】

本発明の触媒は、例えば、酸化物半導体を水素プラズマ処理または希ガス類元素プラズマ処理する方法であって、処理系内への大気の侵入が実質的にない状態で上記処理を行うことを特徴とする方法より得ることができる。

上記酸化物半導体は、例えば、二酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化ハフニウム、チタン酸ストロンチウム、酸化チタン-酸化ジルコニウム複合酸化物または酸化珪素-酸化チタン複合酸化物であることができる。

また、原料として使用するアナターゼ型二酸化チタンは、湿式法、例えば、硫酸法で製造した二酸化チタン及び乾式法で製造した二酸化チタンであることができる。

## 【0016】

水素プラズマ処理は、電磁波、例えば、マイクロ波やラジオ波を照射した減圧状態においた酸化物半導体に、水素ガスを導入することで水素プラズマを発生させ、このプラズマに酸化物半導体を所定時間暴露することで行うことができる。

また、希ガス類元素プラズマ処理は、電磁波、例えば、マイクロ波やラジオ波を照射した減圧状態においた酸化物半導体に、希ガス類元素ガスを導入することで希ガス類元素プラズマを発生させ、このプラズマに酸化物半導体を所定時間暴露することで行うことができる。希ガス類元素としては、例えば、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノン、ラドンを挙げることができるが、入手が容易であるという観点からはヘリウム、ネオン、アルゴン等であることが好ましい。

## 【0017】

上記減圧状態は、例えば10トール以下であることができ、2トール以下であることもできる。電磁波の出力は、処理する酸化物半導体の量やプラズマの発生状態を考慮して適宜決定できる。水素ガスあるいは希ガス類元素ガスの導入量は、減圧状態やプラズマの発生状態を考慮して適宜決定できる。また、酸化物半導体の水素プラズマへまたは希ガス類元素プラズマへの暴露時間は、酸化物半導体に導入される酸素欠陥量を考慮して適宜決定する。

## 【0018】

本発明の製造方法は、プラズマ処理系内への大気の侵入が実質的にない状態で行うことを特徴とし、プラズマ処理系内への大気の侵入が実質的にない状態とは、密閉された系の真空度が1トール変化するのに少なくとも10分を要する状態を意味する。大気の侵入が少ない程、酸化物半導体への酸素欠陥の導入は容易になる。

## 【0019】

また、上記水素プラズマは、所望により、水素以外のガスを含むこともでき、そのようなガスとしては、例えば、メタンや希ガス類元素を挙げることができる。本発明の製造方法では、水素プラズマまたは希ガス類元素プラズマを用いれば、酸化物半導体へ酸素欠陥を導入することができ、例えば、水素プラズマに対するメタンや希ガス類元素の共存は酸素欠陥の導入に必須ではない。また、希ガス類元素プラズマについても同様であり、希ガス類元素プラズマに、所望により、希ガス類元素以外のガスを含むこともでき、そのようなガスとしては、例えば、メタンや水素を挙げることができる。但し、希ガス類元素プラズマに対するメタンや水素の共存は酸素欠陥の導入に必須ではない。

## 【0020】

本発明の触媒は、酸化物半導体の表面の少なくとも一部に、希ガス類元素イオンをイオン注入する方法によっても製造することができる。イオン注入法は、半導体産業で使用されている方法及び装置を用いて行うことができる。尚、イオン注入の条件は、注入すべき希ガス類元素イオンの量及び酸化物半導体の種類等により適宜決定できる。尚、希ガス類元素としては、例えば、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノン、ラドンを挙げることができるが、入手が容易であるという観点からはヘリウム、ネオン、アルゴン等であることが好ましい。

尚、上記方法以外に、本発明の触媒は、酸化物半導体の表面にX線またはUVb以下の波長の紫外線を照射することでも作製することができる。

## 【0021】

前述のようにアナターゼ型二酸化チタンを水素プラズマや希ガス類元素プラズマ処理したものあるいはイオン注入したものは、安定した酸素欠陥を有し、可視光照射下で活性を有する触媒となるが、ルチル型二酸化チタン、酸化ジルコニウ

ム、酸化ハフニウム、チタン酸ストロンチウム等も、実施例に示すように、水素プラズマや希ガス類元素プラズマ処理あるいはイオン注入することで、可視光照射下で活性を有する触媒となる。酸化ジルコニウムは、半導体ではあるがバンドギャップが大きく、実用レベルの光触媒として機能はないと考えられていた。ところが、本発明の製造方法により水素プラズマや希ガス類元素プラズマ処理あるいはイオン注入すると、可視光照射下で活性を有する触媒となることが判明した。

## 【0022】

水素プラズマや希ガス類元素プラズマ処理あるいはイオン注入した酸化ジルコニウムは、ESCAによる表面分析の結果、微量の炭化ジルコニウムと酸素欠陥の生成が認められた。ルチル型二酸化チタンは、紫外光照射下では光触媒としての機能はあるが、 $\text{TiO}_2$ 型に活性が比べて劣るために光触媒として使用された実績はない。しかし、本発明の製造方法により水素プラズマや希ガス類元素プラズマあるいはイオン注入処理すると、可視光照射下でも活性を有する触媒となることが判明した。酸化ハフニウムやチタン酸ストロンチウムも、従来は可視光照射下での活性は知られていないが、本発明の安定な酸素欠陥を有する触媒では、可視光照射下での活性が確認された。

## 【0023】

本発明は、上記本発明の触媒、または本発明の製造方法により製造された触媒を基材表面に設けたことを特徴とする物品に関する。基材としては、例えば、建築物の外壁面、屋根外面屋上面、窓ガラス外面若しくは窓ガラス内面、部屋の壁面、床面若しくは天井面、ブラインド、カーテン、道路の防護壁、トンネルの内壁、照明灯の外面若しくは反射面、車両の内装面、ミラー面、窓ガラス外面若しくは窓ガラス内面であることができる。

## 【0024】

基材への触媒の付設は、例えば、本発明の触媒、または本発明の製造方法により製造された触媒の粒子を含む塗料をコーティングあるいはスプレーすることにより行うことができる。また、二酸化チタン等の酸化物半導体層を表面に有する基材を上記本発明の製造方法により水素プラズマ処理することで、酸化物半導体層表面を本発明の触媒とすることで、本発明の物品を得ることもできる。

## 【0025】

さらに本発明の物質の光分解方法は、上記本発明の触媒、本発明の製造方法により製造された触媒または本発明の物品に、可視光を含む光照射下で、被分解物を含む媒体を接触させて、前記被分解物を分解させることを特徴とする。

被分解物は、無機化合物、有機化合物及び微生物菌体からなる群から選ばれる少なくとも1種の物質であることができる。また、媒体は、例えば、水や空気であることができる。より具体的には、悪臭や有害物質（例えば、窒素酸化物やホルマリン）等を含む空気、有機物（例えば、原油や石油製品を含む汚水や海水）等である。さらに、可視光を含む光は、太陽光線または人工光線であることができる。人工光線源は、可視光を含む光を供給できるものであればよく、例えば、蛍光灯、白熱灯、ハロゲンランプからの光線であることができる。

## 【0026】

さらに本発明の光分解装置は、上記本発明の触媒または本発明の製造方法により製造された触媒を基材表面に設けた光触媒ユニットと、前記光触媒に可視光を含む光を照射するための光源とからなる。光触媒ユニットは、例えば、空気清浄機用のフィルターであることができる。また、可視光を含む光を照射するための光源は、例えば、蛍光灯、白熱灯またはハロゲンランプであることができる。

## 【0027】

本発明の方法または装置を用いることで、少なくとも可視光線を含む光を照射した本発明の光触媒または光触媒ユニット（物品）に被分解物を含む空気を接触させることで、空気が悪臭の原因物質を含む空気である場合、触媒との接触により空気中に含まれる悪臭の原因物質を分解し、悪臭を低減または除去することができる。また、空気が細菌を含む空気である場合、触媒との接触により空気中に含まれる細菌の少なくとも一部を死滅させることができる。空気が悪臭及び細菌を含む場合には、上記作用が並行して得られることは勿論である。

## 【0028】

本発明の方法または装置を用いることで、少なくとも可視光線を含む光を照射した本発明の光触媒または光触媒ユニット（物品）に被分解物を含む水を接触させることで、水が有機物を含む場合、触媒との接触により、水中の有機物を

分解することができる。水が細菌を含有する場合、触媒との接触により、水中の細菌を死滅させることができる。水が有機物及び細菌を含む場合には、上記作用が並行して得られることは勿論である。

#### 【0029】

さらに本発明の太陽電池用電極及び水の光分解用電極は、アナターゼ型二酸化チタン等の酸化物半導体であって安定した酸素欠陥を有する材料からなるものであり、材料の内容や製造方法は上記のとおりである。また、本発明の太陽電池用電極及び水の光分解用電極は、本発明の製造方法により処理された酸化物半導体の触媒からなるものである。太陽電池用電極として用いる場合、本電極の特性を考慮しつつ、公知のシステムを用いて、太陽電池を構築することができる。また、水の光分解用電極として使用する場合は、公知の方法、装置を用いて水の光分解を行うことができる。

#### 【0030】

##### 【実施例】

以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。

##### 実施例 1

アナターゼ型二酸化チタン粉末（60メッシュ以下）10gを200mlの石英製反応管に収容した。この石英製反応管をプラズマ発生装置に接続し、系内を真空ポンプで排気した後、400Wの電磁波（2.45GHz）を反応管内のアナターゼ型二酸化チタン粉末に照射し、テスラーコイルによってプラズマを発生させた。そして、 $H_2$ ガス（流量を30ml/分）を系内の圧力が約1トールとなるように導入した。反応管内のアナターゼ型二酸化チタン粉末を攪拌しながら30分間処理した。

なお、プラズマ処理系は、ガスを導入せず、かつポンプでの排気も断絶した状態で真空度が1トール上昇するのに40分を要した。

#### 【0031】

得られたアナターゼ型二酸化チタン粉末をX線光電子分光法（XPS）により、チタンの2p電子に帰属されるピーク（458.8eV（Ti 2p<sub>3/2</sub>）及び464.6eV（Ti 2p<sub>1/2</sub>）の面積とチタンと結合している酸素の1s

電子に帰属されるピーク ( $531.7\text{ eV}$  ( $\text{O}1\text{ s}$ ) の面積とを求めた。得られた面積比 ( $\text{O}1\text{ s}/\text{Ti}2\text{ p}$ ) は、 $1.91$ であった。尚、プラズマ処理しないアナターゼ型二酸化チタン粉末の面積比 ( $\text{O}1\text{ s}/\text{Ti}2\text{ p}$ ) は、 $2.00$ であった。

また、この試料を1週間大気中に放置した後に上記と同様に測定した面積比 ( $\text{O}1\text{ s}/\text{Ti}2\text{ p}$ ) も、 $1.91$ であった。さらに、この試料の1カ月後の面積比 ( $\text{O}1\text{ s}/\text{Ti}2\text{ p}$ ) にも変化はなかった。

また、上記プラズマ処理前の試料及び処理後の試料をX線回折試験に付した結果、プラズマ処理の前及び後で、アナターゼ型二酸化チタンに変化は見られなかった。

また、上記プラズマ処理前の試料及び処理後の試料のESRスペクトルを測定した。測定は、空气中 ( $760\text{ Torr}$ )、 $141\text{ K}$ で行った。

プラズマ処理前の試料のESRスペクトルを図1に、プラズマ処理後の試料のESRスペクトルを図2に、プラズマ処理後の試料を所定の条件で加熱処理した後に測定したESRスペクトルを図3に、図3に示すスペクトルのピーク強度と加熱温度との関係を図4に示す。プラズマ処理後の試料の加熱処理の条件は、室温で1時間放置 (a)、 $573\text{ K}$ で1時間 (b)、 $673\text{ K}$ で1時間 (c)、 $773\text{ K}$ で1時間 (d) である。

この結果、本発明の触媒 (プラズマ処理したアナターゼ型二酸化チタン) は、通常のアナターゼ型二酸化チタンには見られない  $g$  値  $1.962$  にピークが観測され、かつこのピークは、加熱により減少することが分かる。

【0032】

## 実施例 2

アナターゼ型二酸化チタン粉末 ( $60$ メッシュ以下)  $10\text{ g}$  を  $200\text{ ml}$  の石英製反応管に収容した。この石英製反応管をプラズマ発生装置に接続し、系内を真空ポンプで排気した後、 $400\text{ W}$  の電磁波 ( $2.45\text{ GHz}$ ) を反応管内のアナターゼ型二酸化チタン粉末に照射し、テスラーコイルによってプラズマを発生させた。そして、アルゴンガス (流量を  $10\text{ ml}/\text{分}$ ) を系内の圧力が約  $1$  トールとなるように導入した。反応管内のアナターゼ型二酸化チタン粉末を攪拌しな



がら 120 分間処理した。

なお、プラズマ処理系は、ガスを導入せず、かつポンプでの排気も断絶した状態で真空度が 1 トール上昇するのに 40 分を要した。

### 【0033】

得られたアナターゼ型二酸化チタン粉末を X 線光電子分光法により、チタンの 2p 電子に帰属されるピーク (459.5 eV (Ti 2p 3/2) 及び 465.4 eV (Ti 2p 1/2) の面積とチタンと結合している酸素の 1s 電子に帰属されるピーク (530.0 eV (O 1s) の面積とを求めた。得られた面積比 (O 1s / Ti 2p) は、1.89 であった。尚、プラズマ処理しないアナターゼ型二酸化チタン粉末の面積比 (O 1s / Ti 2p) は、2.00 であった。

また、この試料を 1 週間大気中に放置した後に上記と同様に測定した面積比 (O 1s / Ti 2p) も、1.89 であった。さらに、この試料の 1 カ月後の面積比 (O 1s / Ti 2p) にも変化はなかった。

また、上記プラズマ処理前の試料及び処理後の試料を X 線回折試験に付した結果、プラズマ処理の前及び後で、アナターゼ型二酸化チタンに変化は見られなかった。

### 【0034】

#### 実施例 3

酸化物半導体であるアナターゼ型二酸化チタンの表面に希ガス類元素イオンを注入する方法による本発明の触媒の製造方法について説明する。

機器：中電流イオン注入装置 日本真空技術 (株) 製 ULVAC IKX-7000

方法：アルゴンガスを導入、電子ビームを照射、イオン化した後質量分析にかけアルゴンイオンを分離、取り出す。その後 加速器 (直流電圧 100 kV) により加速しターゲットにアルゴンイオンを注入した。

ターゲット：ST-01 0.2 g を直径 6 cm のガラス板 (0.2 mm 程度の厚みで、ガラス上にサブミクロンオーダーの炭素膜がコーティングされている。イオン注入法に必要な導電性確保のため) に塗布したもの。

注入されたアルゴンイオン数  $5 \times 10^{16}$  個 / 平方センチメートル

### 【0035】

得られたアナターゼ型二酸化チタン試料をX線光電子分光法により、チタンの2p電子に帰属されるピーク(458.6 eV (Ti 2p 3/2) 及び464.3 eV (Ti 2p 1/2) の面積とチタンと結合している酸素の1s電子に帰属されるピーク(529.7 eV (O 1s) の面積とを求めた。得られた面積比(O 1s/Ti 2p) は、1.76であった。尚、プラズマ処理しないアナターゼ型二酸化チタン粉末の面積比(O 1s/Ti 2p) は、2.00であった。

また、この試料を1週間大気中に放置した後に上記と同様に測定した面積比(O 1s/Ti 2p) も、1.76であった。さらに、この試料の1カ月後の面積比(O 1s/Ti 2p) にも変化はなかった。

#### 【0036】

試験例(アセトアルデヒドの可視光による分解試験)

実施例1~2で作製した試料0.2gをガラスプレート(6×6cm)に塗布したもの、あるいは実施例3で作成した試料(プレート状)をガラス製ベルジャー型反応装置(1.9リットル)内に設置した。光源にはハロゲンランプ(東芝ライテックJDR110V 75WN/S-EK)を用い、かつ420nm以下の紫外線をカットするガラスフィルターを用いた(中心光度:10万ルクス)。

#### 【0037】

系内を十分に排気した後、アセトアルデヒドを反応器内に注入して、所定濃度(1000ppm)の反応ガスとした。アセトアルデヒドが吸着平衡に達した後、所定時間光照射を行った。反応ガスは、ガスクロマトグラフィー(FID)で分析した。

光照射後のアセトアルデヒド濃度減少量を以下の表に示す。比較のため、プラズマ処理しない試料についても同様の試験を行い結果を比較例1として表1に示す。

#### 【0038】

【表 1】

	ハロゲンランプ (420nm以下カット)	光照射時間 (分)
実施例 1	400ppm	120分
実施例 2	330ppm	90分
実施例 3	520ppm	60分
比較例 1	0ppm	120分

## 【0039】

上記表 1 に示す結果から、本発明のアナターゼ型二酸化チタンであって安定した酸素欠陥を有する光触媒は、可視光によってアセトアルデヒドに対する高い光分解特性を有することが分かる。また、比較例 1 の材料は、アセトアルデヒドに対する高い吸着能を有するが、可視光による光分解特性は有さなかった。

## 【0040】

## 実施例 4

ジルコニアのプラズマ処理

キシダ化学製  $ZrO_2$  2g を 280ml の石英製反応管に収容した。この石英製反応管をプラズマ発生装置に接続し、系内を真空ポンプで排気した後、400W に電磁波 (2.45GHz) を反応管内のジルコニア粉末に照射し、テスラーコイルによってプラズマを発生させた。そして、 $H_2$  ガス (流量を 30ml/分) を系内の圧力が約 1 トールとなるように導入した。反応管内のジルコニア粉末を攪拌しながら 30 分間処理した。その結果、薄い灰色の粉体を得た。

## 【0041】

得られた酸化ジルコニウム試料を X 線光電子分光法により、ジルコニウムの 3d 電子に帰属されるピーク (182~183eV ( $Zr 3d 5/2$ ) 及び 184~185eV ( $Zr 3d 3/2$ ) の面積とジルコニウムと結合している酸素の 1s 電子に帰属されるピーク (530eV ( $O 1s$ ) の面積とを求めた。得られた面積比 ( $O 1s / Zr 3d$ ) は、1.98 であった。尚、プラズマ処理しない酸化ジルコニウム粉末の面積比 ( $O 1s / Zr 3d$ ) は、2.01 であった。

また、この試料を1週間大気中に放置した後に上記と同様に測定した面積比（ $O1s/Zr3d$ ）も、1.98であった。さらに、この試料の1カ月後の面積比（ $O1s/Zr3d$ ）にも変化はなかった。

## 【0042】

実験1：以上により調製した試料（0.2g）をガラス製ベルジャー型反応装置（1.9リットル）内に設置した。光源にはハロゲンランプ（東芝ライテック JDR100V 75WN/S-EK）を用い、かつ390nm以下の紫外線をカットするガラスフィルターを用いた（中心光度：10万ルクス）。

系内を十分に排気した後、アセトアルデヒドを反応容器内に注入して、所定濃度（500ppm）の反応ガスとした。アセトアルデヒドが吸着平衡に達した後、光照射を開始した。反応ガスは、ガスクロマトグラフィー（FID）で分析した。光照射開始120分後のアセトアルデヒドを表2に示す。また、比較例としてプラズマ処理しないジルコニア原料についても、光照射開始120分後のアセトアルデヒドを測定し、結果を表2に示す。

## 【0043】

実験2：以上により調製した試料（0.2g）をガラス製ベルジャー型反応装置（1.9リットル）内に設置した。光源にはブラックランプ（岩崎電気株式会社 H110BL）を用いた（UV強度：1.8mW/cm<sup>2</sup>）。このランプはUVa領域の紫外線の照射を行うものである。

系内を十分に排気した後、アセトアルデヒドを反応容器内に注入して、所定濃度（500ppm）の反応ガスとした。アセトアルデヒドが吸着平衡に達した後、光照射を開始した。反応ガスは、ガスクロマトグラフィー（FID）で分析した。光照射開始120分後のアセトアルデヒド濃度を表2に示す。また、比較例としてプラズマ処理しないジルコニア原料についても、光照射開始120分後のアセトアルデヒドを測定し、結果を表2に示す。

## 【0044】

【表 2】

	ハロゲンランプ (390nm以下カット)	ブラックライト
実施例 4	268ppm	250ppm
比較例 2 (ジルコニア原料)	499ppm	498ppm

## 【0045】

上記表 2 に示す結果から、本発明の製造方法により水素プラズマ処理したジルコニアは、可視光によってアセトアルデヒドに対する高い光分解特性を有し、可視光型の光触媒として機能することが分かる。また、比較例 2 の原料として使用したジルコニアは、可視光及び紫外光いずれによっても、アセトアルデヒドに対する光分解特性は有さなかった。

## 【0046】

## 実施例 5

ルチル型  $\text{TiO}_2$  のプラズマ処理

テイカ製ルチル型  $\text{TiO}_2$  (MT-500B) 2g を 280ml の石英製反応管に収容した。この石英製反応管をプラズマ発生装置に接続し、系内を真空ポンプで排気した後、400W の電磁波 (2.45GHz) を反応管内のルチル型酸化チタン粉末に照射し、テスラーコイルによってプラズマを発生させた。そして、 $\text{H}_2$  ガス (流量を 30ml/分) を系内の圧力が約 1 トールとなるように導入した。反応管内のルチル型酸化チタン粉末を攪拌しながら 30 分間処理した。その結果、青味の強い薄灰色の粉体を得た。上記プラズマ処理前の試料及び処理後の試料を X 線回折試験に付した結果、プラズマ処理の前及び後で、ルチル型二酸化チタンに変化は見られなかった。

## 【0047】

得られたルチル型二酸化チタン試料を X 線光電子分光法により、チタンの 2p 電子に帰属されるピーク (458.6eV ( $\text{Ti } 2p_{3/2}$ ) 及び 464.2eV ( $\text{Ti } 2p_{1/2}$ ) の面積とチタンと結合している酸素の 1s 電子に帰属されるピーク (529.8eV ( $\text{O } 1s$ )) の面積とを求めた。得られた面積比 ( $\text{O } 1$

s/Ti<sub>2</sub>p) は、1.74であった。尚、プラズマ処理しないルチル型二酸化チタン粉末の面積比(O1s/Ti<sub>2</sub>p) は、2.01であった。

また、この試料を1週間大気中に放置した後に上記と同様に測定した面積比(O1s/Ti<sub>2</sub>p) も、1.74であった。さらに、この試料の1カ月後の面積比(O1s/Ti<sub>2</sub>p) にも変化はなかった。

#### 【0048】

上記方法により調製した試料(0.2g)をガラス製ベルジャー型反応装置(1.9リットル)内に設置した。光源にはハロゲンランプ(東芝ライテックJDR110V 75WN/S-EK)を用い、かつ390nm以下の紫外線をカットするガラスフィルターを用いた(中心光度:10万ルクス)。

系内を十分に排気した後、アセトアルデヒドを反応容器内に注入して、所定濃度(500ppm)の反応ガスとした。アセトアルデヒドが吸着平衡に達した後、光照射を開始した。反応ガスは、ガスクロマトグラフィー(FID)で分析した。光照射開始120分後のアセトアルデヒド濃度を表3に示す。また、比較例としてプラズマ処理しないルチル型TiO<sub>2</sub>についても、光照射開始50分後のアセトアルデヒドを測定し、結果を表3に示す。

#### 【0049】

【表3】

	ハロゲンランプ (390nm以下カット)
実施例5	264
比較例3 (ルチル型酸化チタン原料)	302

上記表3に示す結果から、本発明の製造方法により水素プラズマ処理したルチル型酸化チタンは、可視光によってアセトアルデヒドに対する高い光分解特性を有し、可視光型の光触媒として機能することが分かる。また、比較例3の原料として使用したルチル型酸化チタンは、可視光によるアセトアルデヒドの光分解特性は示したが、実施例3の試料に比べて弱かった。

#### 【0050】

## 実施例 6

酸化ハフニウムのプラズマ処理

酸化ハフニウム ( $\text{HfO}_2$ 、Fluka 製、純度 99.8%) 2 g を容量 200 ml の石英製反応管に収容した。この石英製反応管をプラズマ発生装置に接続し、系内を真空ポンプで排気した後、400 W の電磁波 (2.45 GHz) を反応管内の酸化ハフニウム粉末に照射し、テスラーコイルによってプラズマを発生させた。そして、 $\text{H}_2$  ガス (流量をマスフローメーターにより 30 ml / 分に調整) を系内の圧力が約 1 トールとなるように導入した。石英反応管を回転させながら、管内の酸化ハフニウム粉末を攪拌しながら 1 時間処理した。その結果、表面が灰色になった粉体を得た。

## 【0051】

得られた酸化ハフニウム試料を X 線光電子分光法により、ハフニウムの 4f 電子に帰属されるピーク (16~17 eV ( $\text{Hf} 4f$ )) の面積とハフニウムと結合している酸素の 1s 電子に帰属されるピーク (530 eV ( $\text{O} 1s$ )) の面積とを求めた。得られた面積比 ( $\text{O} 1s / \text{Hf} 4f$ ) は、2.15 であった。尚、プラズマ処理しない酸化ハフニウム粉末の面積比 ( $\text{O} 1s / \text{Hf} 4f$ ) は、2.20 であった。

また、この試料を 1 週間大気中に放置した後に上記と同様に測定した面積比 ( $\text{O} 1s / \text{Hf} 4f$ ) も、2.15 であった。さらに、この試料の 1 カ月後の面積比 ( $\text{O} 1s / \text{Hf} 4f$ ) にも変化はなかった。

## 【0052】

上記方法により調製した試料 0.4 g をメタノールに分散し、ガラス板 (6 cm × 6 cm) に塗布した。このガラス板をガラス製ベルジャー型反応装置 (1.9 リットル) 内に設置した。光源にはハロゲンランプ (東芝ライテック JDR 110 V 75 W N / S-EK) を用い、かつ 420 nm 以下の紫外線をカットするガラスフィルターを用いた)。

系内を十分に排気した後、アセトアルデヒドを反応容器内に注入して、所定濃度 (500 ppm) の反応ガスとした。アセトアルデヒドが吸着平衡に達した後、光照射を開始した。反応ガスは、ガスクロマトグラフィー (FID) で分析し

た。光照射開始90分後のアセトアルデヒド濃度は420ppmであった。尚、未処理の酸化ハフニウム粉末0.4gを同様にして塗布したサンプルについても試験を行ったが、光照射前後でアセトアルデヒド濃度に変化はなかった。この結果から、本発明の製造方法により水素プラズマ処理した酸化ハフニウムは、可視光によってアセトアルデヒドに対する光分解特性を有し、可視光型の光触媒として機能することが分かる。

## 【0053】

## 実施例7

チタン酸ストロンチウムのプラズマ処理

チタン酸ストロンチウム ( $\text{SrTiO}_2$ 、Aldrich Chemical Company製、5ミクロン以下の粒子径、純度99%) 2gを容量200mlの石英製反応管に収容した。この石英製反応管をプラズマ発生装置に接続し、系内を真空ポンプで排気した後、400Wの電磁波 (2.45GHz) を反応管内のチタン酸ストロンチウム粉末に照射し、テスラーコイルによってプラズマを発生させた。そして、 $\text{H}_2$ ガス (流量をマスフローメーターにより30ml/分に調整) を系内の圧力が約1トールとなるように導入した。石英反応管を回転させながら、管内のチタン酸ストロンチウム粉末を攪拌しながら1時間処理した。その結果、表面が灰色になった粉体を得た。

## 【0054】

以上により調製した試料0.2gをメタノールに分散し、ガラス板 (6cm×6cm) に塗布した。このガラス板をガラス製ベルジャー型反応装置 (1.9リットル) 内に設置した。光源にはハロゲンランプ (東芝ライテックJDR110V 75WN/S-EK) を用い、かつ420nm以下の紫外線をカットするガラスフィルターを用いた)。

系内を十分に排気した後、アセトアルデヒドを反応容器内に注入して、所定濃度 (500ppm) の反応ガスとした。アセトアルデヒドが吸着平衡に達した後、光照射を開始した。反応ガスは、ガスクロマトグラフィー (FID) で分析した。光照射開始60分後のアセトアルデヒド濃度は450ppmであった。尚、未処理のチタン酸ストロンチウム粉末0.4gを同様にして塗布したサンプルに



についても試験を行ったが、光照射前後でアセトアルデヒド濃度に変化はなかった。この結果から、本発明の製造方法により水素プラズマ処理したチタン酸ストロンチウムは、可視光によってアセトアルデヒドに対する光分解特性を有し、可視光型の光触媒として機能することが分かる。

## 【0055】

## 実施例 8

湿式太陽電池

実施例 1 で作成した本発明の触媒（粉末）をポリエチレングリコールとアセトンと混合し、透明電極（ITO）に塗布した。塗布後、約 300℃で 1 時間焼き付け処理をした。得られた電極を、市販のルテニウム錯体（8 Ru L 2 (NCS) 2, L = 4, 4 ‘-ジカルボキシー-2, 2’-ビスピリジン）を含有するメタノール溶液に浸漬した。得られた電極に、0.1 M ヨウ化カリウム水溶液を 1 滴滴下した。この上に、対極として透明電極（ITO）を積層し、周囲を樹脂で固定し、湿式太陽電池を得た。この電池に、420 nm 以下の紫外線をカットするガラスフィルターを介してハロゲンランプ（東芝ライテック JDR 110 V 75 WN/S-EK）の光を照射した。その結果、光電流が観測された。

## 【0056】

## 実施例 9

湿式太陽電池

対極として、透明電極（ITO）の代わりにポリアニリン薄膜電極を用いた以外は、実施例 8 と同様にして、湿式太陽電池を得た。この電池に、420 nm 以下の紫外線をカットするガラスフィルターを介してハロゲンランプ（東芝ライテック JDR 110 V 75 WN/S-EK）の光を照射した。その結果、光電流が観測された。

## 【0057】

## 実施例 10

可視光による水の分解試験

実施例 1 で作製した光触媒 0.3 g、水（pH 7、30 ml）及びマグネチックスターラーを反応容器内に設置し、真空脱気ライン（500 ml）に接続した

。光源にはキセノンランプ（500W）を用い、420nm以下の紫外線をカットするガラスフィルターを用いた。

系内を十分に排気した後、光照射を開始した。5時間毎に発生した水素ガスを採取し、ガスクロマトグラフィー（TCD）で分析を行った。水素ガスの生成速度は0.02  $\mu\text{mol/h}$ であった。

【0058】

#### 実施例 1 1

#### 可視光による二酸化炭素の還元試験

実施例 1 で作製した光触媒 0.3 g をメタノールに分散しガラス板（6 cm × 6 cm）に塗布した後、300度で1時間加熱し粉体脱離しにくい試料を作製した。1リットルの反応容器内に光触媒を塗布したガラス板を設置した後、真空脱気ライン（500 ml）に接続した。系を脱気した後、水蒸気相を通した二酸化炭素ガス（500 ppm）を反応容器内に注入した。光源にはキセノンランプ（500W）を用い、420nm以下の紫外線をカットするガラスフィルターを用いた。発生したガスの分析にはガスクロマトグラフィー（TCD）を使用した。反応容器に可視及び赤外光を照射し、各照射時間毎に反応容器内の混合気体の分析を行ったところ、メタノールが2  $\mu\text{mol/h}$ の速度で生成していることが観測された。

【0059】

#### 【発明の効果】

本発明によれば、可視光活性を有する光触媒を提供することができ、この触媒を用いることで、アセトアルデヒド等の物質を光分解することができる。さらに本発明の材料は、可視光活性を利用した種々の分野での応用が可能である。

#### 【図面の簡単な説明】

【図 1】 プラズマ処理前の試料（アナターゼ型二酸化チタン）の ESR スペクトル。

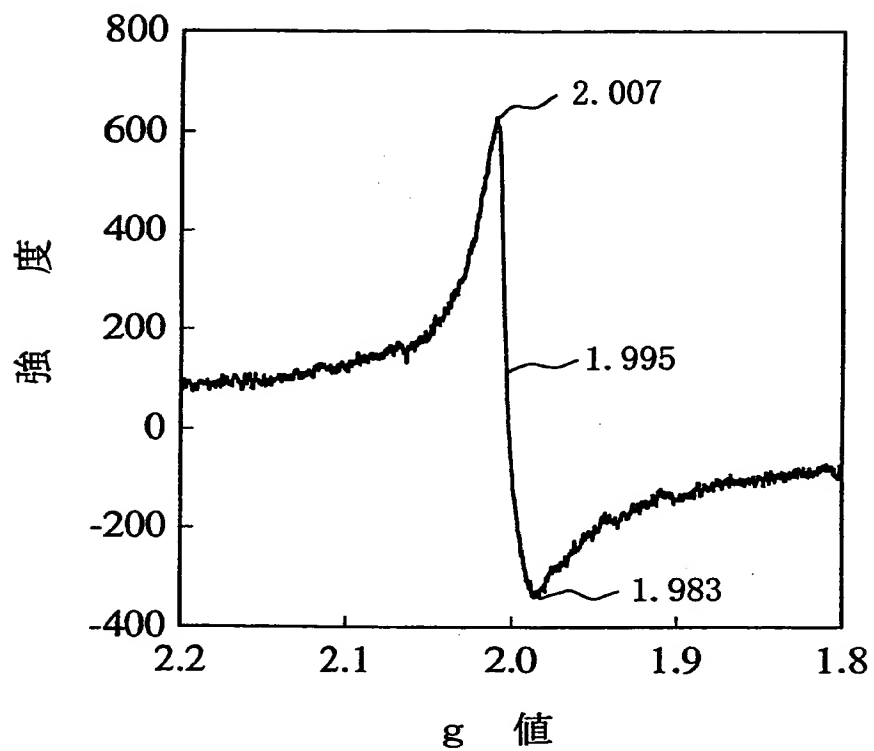
【図 2】 プラズマ処理後の試料（アナターゼ型二酸化チタン）の ESR スペクトル。

【図3】 プラズマ処理後の試料（アナターゼ型二酸化チタン）を所定の条件で加熱処理した後に測定した ESR スペクトル。

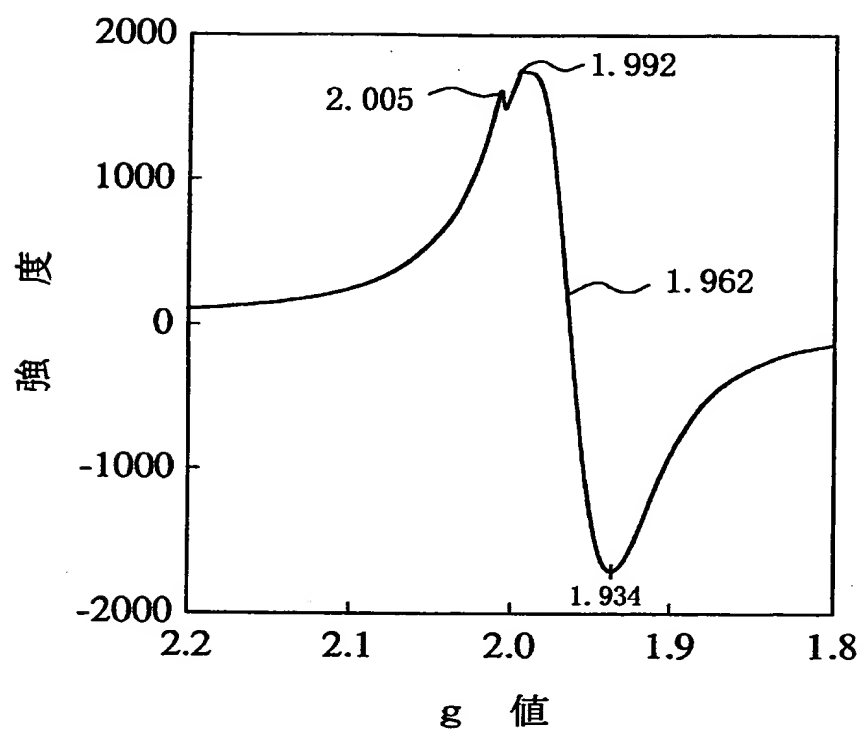
【図4】 図3 に示すスペクトルのピーク強度と加熱温度との関係。

【書類名】 図面

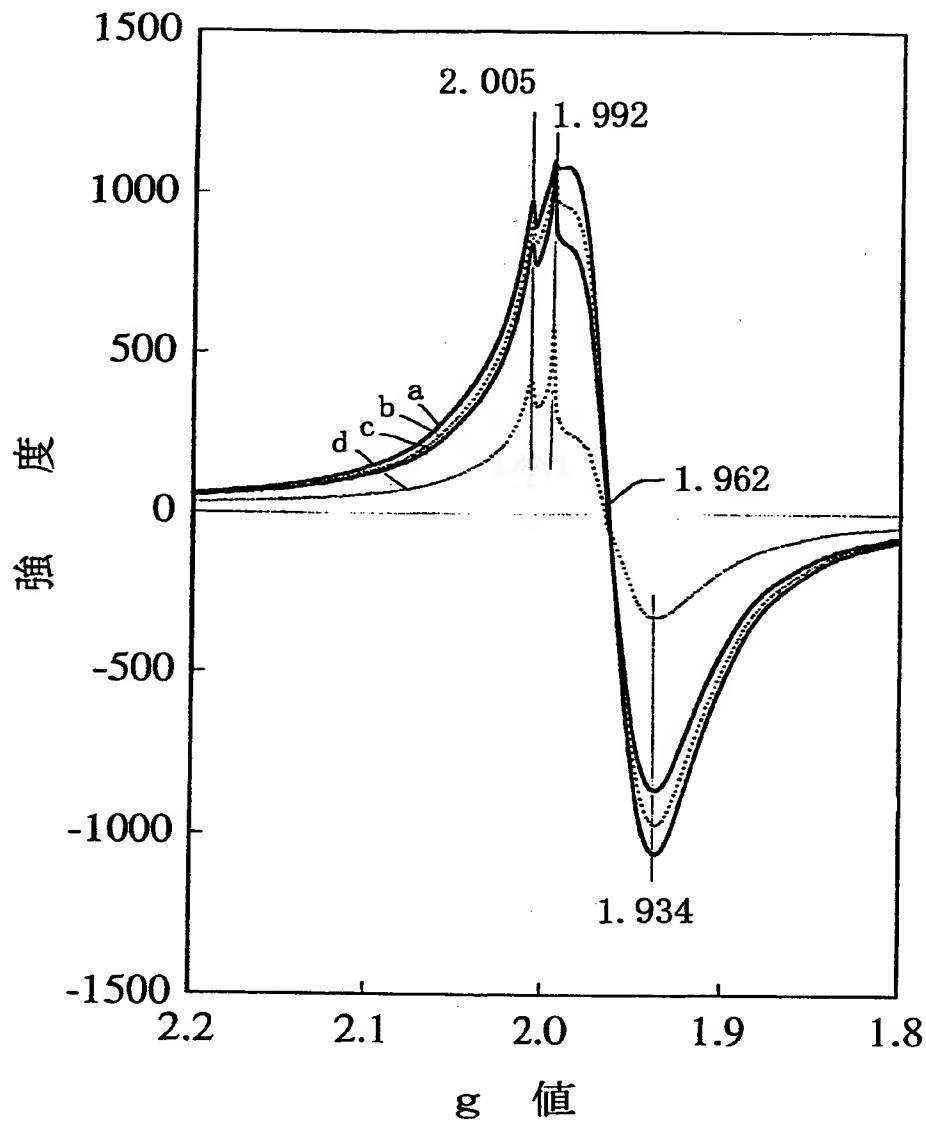
【図 1】



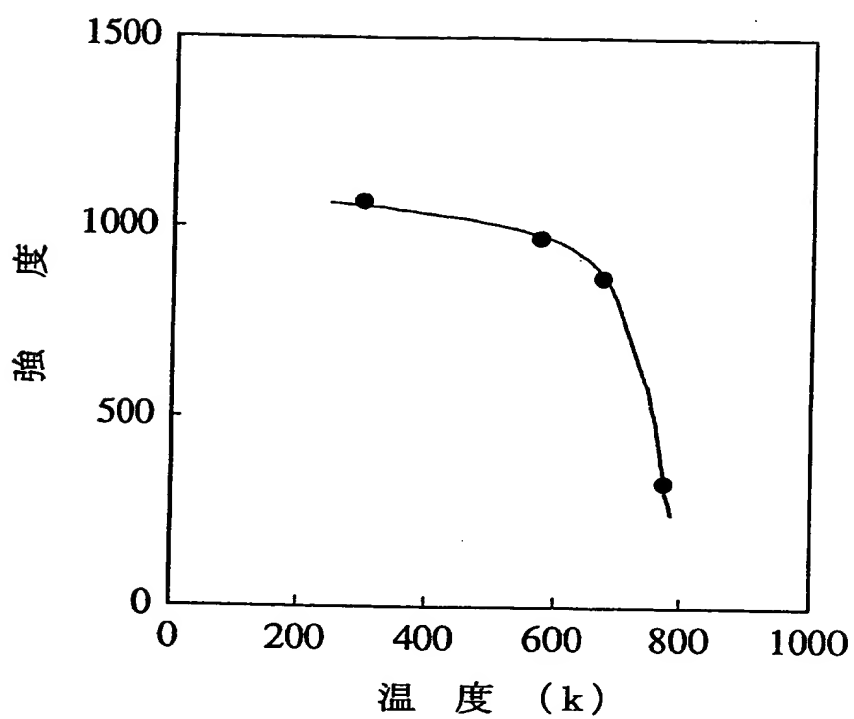
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 可視光線も利用可能な新たな光触媒及びこの光触媒を利用して有機物や細菌を含む種々の物質を光分解して除去する方法の提供。

【解決手段】 アナターゼ型二酸化チタン等の酸化物半導体であって安定した酸素欠陥を有する可視光照射下で活性を有する触媒。酸化物半導体を水素プラズマ処理または希ガス類元素プラズマ処理する方法であって、処理系内への大気の侵入が実質的にない状態で上記処理を行う可視光型光触媒の製造方法。上記の触媒を基材表面に設けた物品。少なくとも可視光線を含む光を照射した上記の触媒に被分解物を接触させる物質の分解方法。

【選択図】



出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [597023905]

1. 変更年月日 1997年 2月20日

[変更理由] 新規登録

住 所 埼玉県入間市小谷田3丁目7番4号

氏 名 有限会社環境デバイス研究所

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record**

18

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**